

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-237088

(43)Date of publication of application : 22.10.1991

(51)Int.Cl.

C30B 27/02

C30B 15/00

C30B 29/40

(21)Application number : 02-031932

(71)Applicant : NIPPON MINING CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.1990

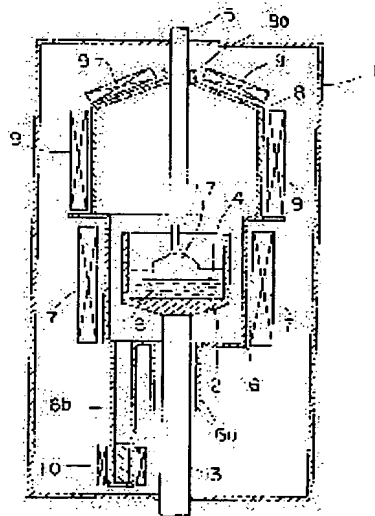
(72)Inventor : KOHIRO KENJI
ODA OSAMU

(54) METHOD FOR GROWING SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a single crystal contg. S or Zn, low in dislocation density and high in single crystal conversion ratio when a phosphorus vapor pressure is exerted in a semi-closed vessel covering a crucible to grow an InP single crystal by the liquid encapsulation Czochralski method (LEC method) by specifying the phosphorus vapor pressure, temp. gradient in an encapsulating medium and temp. of a volatile element feed part.

CONSTITUTION: A specified amt. of an InP polycrystal and In₂S₃ as the additive are charged into a crucible 2, an encapsulating medium is placed thereon, and a heater 7 is controlled so that the vertical temp. gradient of the medium is adjusted to 5 to 50° C/cm. A high-pressure vessel 1 is filled with high-pressure gaseous N₂, the vapor feed part is held at 300-700° C by an auxiliary heater 10, and the phosphorus vapor pressure in the closed vessels 6 and 8 supplied by the feed part is controlled to 0.01-4atm. An InP single crystal is grown by LEC method using a lifting shaft 5. The desired InP single crystal contg. S or Zn is obtained by this method with the relatively simple device.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-237088

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月22日

C 30 B 27/02
15/00
29/40

Z

8618-4G
8618-4G
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 単結晶成長方法

⑯ 特 願 平2-31932

⑰ 出 願 平2(1990)2月13日

⑱ 発 明 者 小 廣 健 司 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内

⑲ 発 明 者 小 田 修 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内

⑳ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 大日方 富雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

単結晶成長方法

2. 特許請求の範囲

(1) るつぽ内に原料と添加物および封止剤を入れてヒータにより加熱、融解させ、原料融液表面を液体封止剤で覆った状態で種結晶を接触させてこれを徐々に引き上げることによりイオウもしくは亜鉛を含むInP単結晶を育成するにあたり、上記るつぽの周囲を、少なくとも結晶引上げ軸が貫通する部位に上記引上げ軸と嵌合する円筒部が形成されてなる半密閉型容器で覆うとともに、上記半密閉型容器には、引上げ軸の隙間から流出する揮発性元素の蒸気の減少分を補給する蒸気補給手段を接続し、該蒸気補給手段によって上記半密閉型容器内に0.01atm以上4atm以下のリン蒸気圧を加え、かつ液体封止剤の鉛直方向温度勾配を5℃/cm以上50℃/cm未満に、また蒸気補給部の温度を300℃以上700℃以下に制御して結晶の引上げを行なうことを特徴とする単結晶成長方法。

長方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はInP単結晶の育成技術に関し、特にイオウもしくは亜鉛をドーブしたInP単結晶を液体封止チヨクラスキー法(以下、LEC法と称する)により製造する場合に利用して効果のある技術に関する。

〔従来の技術〕

InP単結晶の育成法の一つにLEC法がある。LEC法によりInP単結晶を育成する場合、温度勾配が小さいと、液体封止剤の表面温度が高くなりすぎて結晶引上げ中に封止剤上にさらされた単結晶の表面が分解し、はなはだしくは溶解が始まり引上げができなくなる。そのため、LEC法によるInP単結晶の育成では結晶軸方向の温度勾配を大きくしなくてはならなかった。しかし、逆に温度勾配が大きすぎると、結晶内の熱応力が大きくなり、EPD(転位密度)が増加するという問題が生じる。

このように、従来のLEC法によるInP単結晶の育成においては、温度勾配の制御で単結晶化と低EPD化の両方の要求を同時に達成することができなかった。

このような問題点を解決する方法として最近では、蒸気圧制御法が注目され、蒸気圧制御で単結晶化率を高くしつつEPDを低くするため様々な技術が提案されている（例えば①特開昭60-11278号、②特開昭60-11299号、③特開昭63-274690号等）。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術のうち①や③の発明では、容器内を高圧にするため引上げ軸やつば回転軸を封止剤で封止するなどして容器を密閉構造にしているため、装置および作業が複雑になり、はなはだしくは育成ごとに密閉容器の一部を破壊しなければならないという欠点がある。

また③の発明では内側容器内の最低温度を70℃を超えるように保持しているが、これでは赤リンの蒸気圧が100気圧を超えてしまう。それ

では、容器内に仕込んだ赤リンの量がリン圧を制御したらどうかという考えがある。しかし、その方法では昇温中に容器内外の圧力差が非常に大きくなって、封止剤を通してリンが容器外に抜けることは避けられず、リン圧の制御は困難である。

一方、②の発明では上記のようなことは起らないが、液体封止剤中の温度勾配が100℃/cm以下では低転位化の効果が得られない。特にアンドープやフェードープ、SnドープInPでは殆ど効果はなく、不純物硬化作用を持つSドープやZnドープInPでも温度勾配が90℃/cm以下でなければ効果がない。

ところで、上記したように、イオウや亜鉛を含むInP単結晶では、不純物硬化作用を利用して、転位密度を低くすることが可能である。しかし、直径2インチのInP単結晶において平均EPDを500cm⁻²以下とするには、キャリア濃度が(6~7)×10¹⁷cm⁻³以上になるまでドーパント（不純物）を注入しなければならない。このようにキャリア濃度の高い単結晶にあっては、デバ

- 3 -

イスを製造する際に基板上にエピタキシャル成長を行なうと、結晶中のドーパントがエピタキシャル層中に拡散して抵抗率が変化してしまうという問題を生じる。

この発明は、上記のような問題点を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、比較的簡単な装置を用いて、しかも装置の一部を破壊したり、ドーパント量を増加させることなく、転位密度が低くかつ単結晶化率の高いSまたはZn含有InP単結晶を工業的に製造できるような結晶製造技術を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本出願人は、先に上記と同一の目的を達成するため、LEC法によりイオウもしくは亜鉛を含むInP単結晶を育成するにあたり、上記するつばの周囲を、少なくとも結晶引上げ軸が貫通する部位に上記引上げ軸と嵌合する円筒部が形成されてなる半密閉型容器で覆うとともに、上記半密閉型容器には、引上げ軸の隙間から流出する揮発性元素の蒸気の減少分を補給する蒸気補給手段を接続し、

該蒸気補給手段によって上記半密閉型容器内に0.01atm以上4atm以下のリン蒸気圧を加え、かつ液体封止剤の鉛直方向温度勾配を50℃/cm以上90℃/cm以下に制御して結晶の引上げを行なうことを特徴とする発明を提案した（特願平1-54000号）。

この先願発明で液体封止剤の鉛直方向温度勾配を50℃/cm以上90℃/cm以下に制御しているのは、温度勾配が50℃/cm未満になると双晶の発生する確率が高くなるからである。本発明者は、双晶の発生原因について考察した結果、固液界面における温度の揺らぎが原因ではないかと考えた。従って、この温度揺らぎを非常に小さく抑えることができれば、温度勾配を50℃/cm未満にしても双晶の発生を抑制することができると考えられる。例えば特願平1-199203号の発明において開示されているように熱遮蔽板を内側容器内に設置することで双晶の発生を抑えることができるのは、その証左である。すなわち、熱遮蔽板がガス対流を抑えているため、温度の揺らぎを減少

- 4 -

- 5 -

- 606 -

- 6 -

でき、その結果、双晶の発生を抑えることができると考えられる。

また、内側容器の下部の温度が低い方がガス対流による温度揺らぎが小さくなり、特に内側容器内の最低温度部である蒸気補給部の温度が700℃以下では双晶を誘発するほどではないことが分かってきた。このような考えをもとに我々はつぎの発明に至った。

すなわち、L E C法によりイオウもしくは亜鉛を含むI n P単結晶を育成するにあたり、上記するつぼの周囲を、少なくとも結晶引上げ軸が貫通する部位に上記引上げ軸と嵌合する円筒部が形成されてなる半密閉容器で覆うとともに、上記半密閉型容器には、引上げ軸の隙間から流出する蒸気補給手段を接続し、該蒸気補給手段によって上記半密閉型容器内に0.01atm以上4atm以下のリン蒸気圧を加え、かつ液体封止剤の鉛直方向温度勾配を5℃/cm以上50℃/cm未満に、また上記蒸気補給部の温度を300℃以上700℃以下に制御して結晶の引上げを行なうようにする。

なお、ここで、温度勾配とは融液界面と封止剤表面の温度差を封止剤の厚さで除した値である。

〔作用〕

上記した手段によれば、半密閉容器内に印加されたリン蒸気圧によって封止剤上にさらされた単結晶の表面から蒸気圧の高いリンが蒸発するのを防止できるとともに、温度勾配が高すぎないため転位の増殖を抑えることができ、また温度勾配が小さくかつ蒸気補給部の温度を700℃以下としているのでガス対流による温度の揺らぎを抑え、双晶の発生を防止できる。

なお、液体封止剤の鉛直方向温度勾配が5℃/cm未満では封止剤上に晒された単結晶の表面からのリンの蒸発を防止できなくなり、蒸気補給部の温度が300℃未満では所定のリン蒸気圧が確保できなくなる。

しかも、リン蒸気圧を4atm以下としたので引上げ軸が貫通する部位に引上げ軸と嵌合する円筒部を有する構造簡単でかつ破壊せずに取外し可能な半密閉型容器を用いてI n P単結晶を育成でき

- 7 -

るようになる。

以下、図面を用いて本発明の実施例を説明する。
〔実施例〕

第1図は本発明方法を実施する際に使用される単結晶成長装置の一実施例を示す。

第1図において、1は不活性ガスもしくは窒素ガスによって加圧される高圧容器、2は高圧容器1の中央に配置され、回転軸3によって支持されるつぼで、このつぼ2内に原料(I n P多結晶塊)とB. O.のような封止剤4が収納される。また、高圧容器1の上方からは、つぼ2内に向かって引上げ軸5が回転可能かつ上下動可能に垂下されている。

この実施例では、上記するつぼ2の周囲にカバー部材6が設けられ、その外側に加熱用ヒータ7が配置されている。カバー部材6の底壁には、つぼを支持する回転軸3と嵌合する円筒部6aが形成されている。また、カバー部材6の上部には、覆い部材8が取り付けられ、カバー部材6と覆い部材8とにより半密閉型容器が構成されている。

- 8 -

そして、上記覆い部材8の周囲には保温用ヒータが配置され、覆い部材8の上端には、上記引上げ軸5と嵌合する円筒部8aが形成されている。

この実施例では、上記円筒部8aと引上げ軸5との隙間および回転軸3と円筒部6aとの隙間が、その隙間の断面積Aと円筒部6a、8aの長さLとの比A/Lが各々0.06cm以下となるように設計してある。

さらに、この実施例の装置では、カバー部材6の底壁の一部から下方に向かって下端が閉塞された導管6bが延設されており、導管6bの下部周囲には補助ヒータ10が配置されている。この導管6b内にリンのような揮発性元素を入れ、補助ヒータ10により加熱することによって、その蒸気を適宜量だけカバー部材6と覆い部材8とで囲まれた結晶成長雰囲気となる空間内に供給できるようにされている。つまり、導管6bの一部と補助ヒータ10とにより、蒸気補給手段としてのリザーバが構成されている。

このリザーバを構成するヒータ10の温度を調

- 9 -

—607—

- 10 -

節することにより、引上げ軸5と回転軸3の隙間から脱出するリンの蒸気量に見合った量の蒸気を発生させて捕うことができる。これにより、るつぼ2の周囲のリン蒸気圧を、長時間(十数時間)の結晶育成中ずっと一定に保つことができる。

このように、リンの蒸気圧が一定に保たれると、るつぼ内の原料融液16および成長結晶体17の表面からのリンの揮散を極力防止することができる。また、本実施例の装置は構造が簡単であるとともに、2重融液シール法で問題となっていた軸と容器との密着が回避され、装置を繰り返し使用できるようになり、生産性が飛躍的に向上するとともに、融液シール部からのシール材料の滴下による汚染が防止され、高品質の単結晶を再現性良く製造することができる。

一例として、第1図に示す単結晶引上げ装置を用いて、SドーブInP単結晶の成長を行なった。

まず、原料としてHB法によって合成したInP多結晶3000gを、また添加剤としてIn, S, O, 9gをるつぼ2内に仕込み、その上に封

止剤としてB₂O₃を700g入れた。使用したるつぼはpBN製で、内径が6インチの大きさである。また、B₂O₃中の温度勾配が44℃/cmとなるようにヒータ7を制御するとともに、高圧容器1内は40atmのN₂ガスで満たした。補助ヒータ10により導管6b内を容器内で最も低い470℃とし、リザーバにより補給するリンの蒸気圧は2.8atmとした。そして、引上げ軸5を10rpmの速度で、また、るつぼ2の回転軸3を30rpmの速度で引上げ軸と逆方向に回転させながら、10mm/hrの速さで引上げ軸5を上昇させ、およそ14時間かけて結晶の成長を行なった。

その結果、直胴部の直径80mm、長さ140mm、重量約2.4kgのInP単結晶が得られた。結晶の表面は金属光沢を呈し、リンの分解のないことを示していた。比較のため容器を半密閉とせず開放系とし、蒸気圧を制御しないで結晶の育成を試みたが、種結晶が分解細化し結晶成長中に重量に耐えられずに落下した。

上記のようにして得られたSドーブInP結晶

- 11 -

を引上げ軸と直交する方向に切断し、キャリア濃度と転位密度(EPD)を測定した。

第2図はそのEPDとキャリア濃度の関係を示し、比較のために従来のLEC法や実施例の条件の一部(温度勾配)のみ変えて引き上げた結晶の結果も併記した。同図において、◆印は温度勾配を120~150℃/cmとした従来の一般的なLEC法により育成したInP単結晶について測定されたEPD値をプロットしたもの、また□印は温度勾配のみ85℃/cmとし、他の条件は実施例と同一にした方法により得られた結晶のEPD値をプロットしたもの、さらに○印は本実施例の方法を適用して得られたInP単結晶について測定されたEPD値をプロットしたものである。第2図からわかるように本実施例を適用すると従来よりも低いキャリア濃度でも低EPD化されていることがわかる。

第3図はキャリア濃度 $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ におけるウェーハ内EPD分布を示したものである。このうち同図(A)は従来のLEC法により育成

された結晶に関するもの、同図(B)は温度勾配のみ85℃/cmとし、他の条件は実施例と同一にした方法により得られた結晶に関するもの、また同図(C)は本実施例により育成された結晶に関するものである。同図において、□は一辺5mmの正方形領域内における平均EPD値が 500 cm^{-2} 以下の領域、■は同じくEPD値が $500 \sim 2000 \text{ cm}^{-2}$ 以下の領域、□が $2000 \sim 5000 \text{ cm}^{-2}$ 以下の領域、■はEPD値が 5000 cm^{-2} を超える領域であることをそれぞれ示している。同図より従来法、比較例、本実施例と順に温度勾配が減少するにしたがって転位密度が 500 cm^{-2} 以下の無転位領域が増大していくことがわかる。

なお、上記実施例ではイオウをドーブしたInP単結晶の製造を説明したが亜鉛を含むInP単結晶の製造にも適用でき、同様の効果が得られる。
[発明の効果]

以上説明したごとくこの発明は、イオウもしくは亜鉛を含むInP単結晶を育成するにあたり、少なくとも結晶引上げ軸が貫通する部位に上記引

- 13 -

- 608 -

- 14 -

上げ軸と嵌合する円筒部が形成されてなる半密閉型容器でるつぼの周囲を覆うとともに、上記半密閉型容器には、引上げ軸の隙間から流出する揮発性元素の蒸気の減少分を補給する蒸気補給手段を接続し、該蒸気補給手段によって上記半密閉型容器内に0.01atm以上4atm以下のリン蒸気圧を加え、かつ液体封止剤の鉛直方向温度勾配を5℃/cm以上50℃/cm未満に、また上記蒸気補給部の温度を300℃以上700℃以下に制御して結品の引上げを行なうようにしたので、半密閉型容器内に印加されたリン蒸気圧によって封止剤上にさらされた単結晶の表面からリンが蒸発するのを防止できるとともに、温度勾配が高すぎないため転位の増殖を抑えることができ、また温度勾配が小さくかつ蒸気補給部の温度を700℃以下としているのでガス対流による温度の揺らぎを抑え、双晶の発生を防止できる。その結果、転位密度が低くかつ単結晶化率の高いSまたはZn含有InP単結晶が得られるという効果がある。

しかも、蒸気補給部の温度を700℃以下に制

御して半密閉型容器内のリン蒸気圧を4atm以下としたので、引上げ軸が貫通する部位に引上げ軸と嵌合する円筒部を有する構造が簡単でかつ破壊せずに取外し可能な半密閉型容器を用いてInP単結晶を育成できるようになり、転位密度が低くかつ単結晶化率の高いSまたはZn含有InP単結晶を工業的に製造することが容易となるという効果がある。

なお、上記実施例ではるつぼを支持する回転軸3と引上げ軸5の両方の軸のまわりに、隙間断面積Aと長さLの比A/Lが所定値以下となる円筒部6a, 8aを設けているが、少なくとも引上げ軸5についてそのような構造としておけば容器を開閉できるので、回転軸3に関してはB, O, のような封止剤で封止する構造とすることも可能であり、実用上何ら差し支えない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法に使用される単結晶成長装置の一実施例を示す断面図、

第2図は本発明方法と従来法によりそれぞれ育

- 15 -

- 16 -

成された結晶の転位密度とキャリア濃度との関係を示すグラフ、

第3図(A), (B), (C)は、従来法と比較例および本発明方法によりそれぞれ育成された結晶のウェーハ面内での転位密度分布を示すEPDマップである。

1……高压容器、2……るつぼ、3……回転軸、5……引上げ軸、6, 8……半密閉型容器、7……ヒータ、6a, 8a……円筒部、6b, 10……蒸気補給手段(リザーバ)。

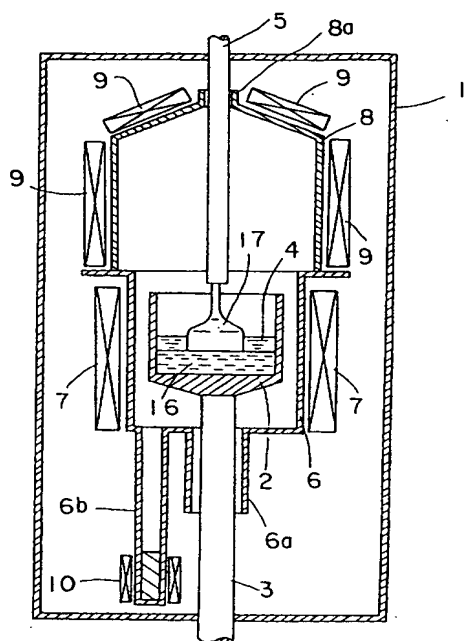
代理人 弁理士 大日方富雄
弁理士 荒船博司



- 17 -

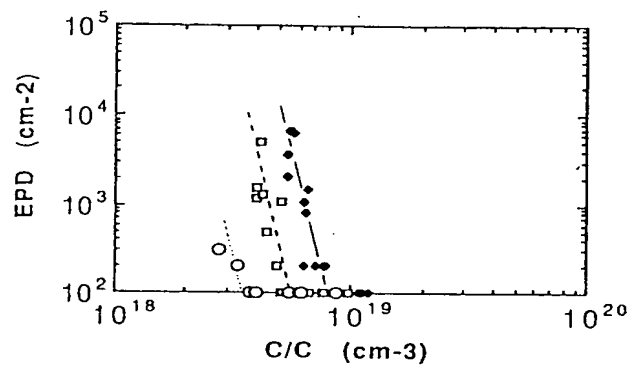
—609—

第 1 図

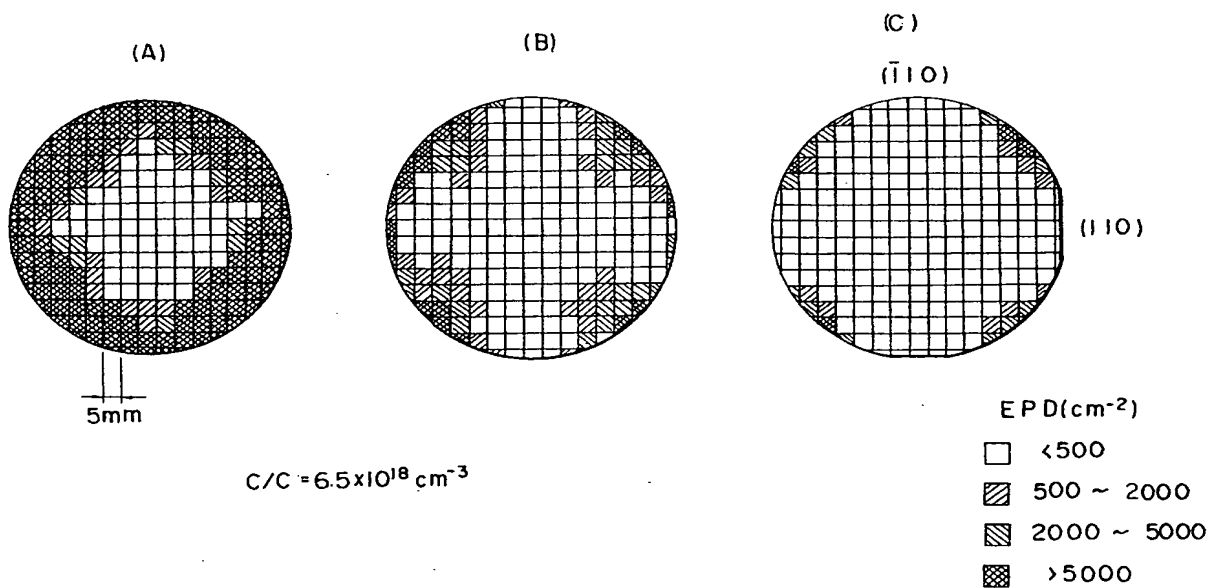


- 1—高圧容器
- 2—るつぽ
- 5—引上げ軸
- 6a—円筒部
- 7—ヒータ
- 8a—円筒部

第 2 図



第 3 図



特許庁長官 殿 (自発)

平成 2 年 6 月 1 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 3-1932 号

2. 発明の名称

単結晶成長方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本鉱業株式会社

4. 代理人

〒162

住 所 東京都新宿区市谷本村町 3 番 2 0 号
新盛堂ビル別館 5 階 電話 03(269)2611

氏 名 井理士 (8581) 大日方 富雄

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第 3 頁第 6 行目に、「注目され、蒸気
圧制御で」とあるのを、「注目され、この方法で」
と補正する。

(2) 明細書第 4 頁第 18 行目に、「 $(6 \sim 7) \times$
 10^{-4} 以上」とあるのを「 $(6 \sim 7) \times 10^{-3}$
以上」と補正する。

方式
審査

